



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 41 652 A 1

⑯ Int. Cl.⁵:
A 61 K 7/11
C 09 K 3/30
// C07F 7/18

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

28.12.92 JP 4-348267

⑯ Anmelder:

Kao Corporation GmbH, 40472 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:

Mita, Katsumi, Funaba, Chiba, JP; Taya, Takako,
Tokio/Tokyo, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Haarpflegemittel

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Haarpflegemittel in Aerosolförm, das beim Versprühen keinen unangenehmen Geruch aufweist, eine kurze Trocknungszeit besitzt, und der Frisur einen guten Halt verleiht. Das Mittel besteht aus (A) mindestens einem flüchtigen Polysiloxan und/oder einem flüchtigen Kohlenwasserstoff, (B) mindestens einem wasserlöslichen Polymeren, und (C) mindestens einem verflüssigten oder komprimierten Treibgas.

DE 43 41 652 A 1

DE 43 41 652 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Haarpflegemittel, die in Form von Haarsprays appliziert werden, insbesondere solche, die bei der Anwendung keinen üblen Geruch verursachen und einen verbesserten Festigungseffekt auf die Haarfrisur bei verringrigerer Trocknungszeit ausüben.

Haarsprays werden in weitem Umfang zu dem Zweck benutzt, das Haar zu festigen und der Frisur Halt zu geben. Diese Haarsprays enthalten zur Festigung als Hauptbestandteile üblicherweise filmbildende Harze und zur Verbesserung der Griffigkeit außerdem ein Öl, niedere Alkohole wie Ethanol bzw. Isopropylalkohol als Lösungsmittel, ein Treibgas, usw.

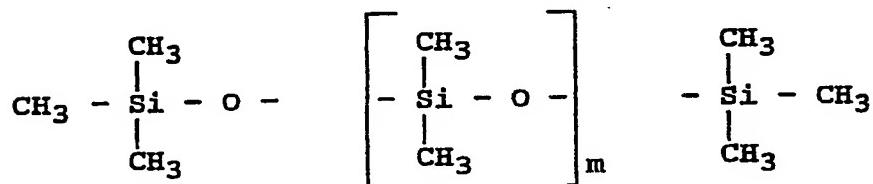
Die Lösungsmittel wie Ethanol sowie das Treibgas verdunsten und verteilen sich in der Luft beim Versprühen des Haarsprays. Das kann wegen des sich dabei einstellenden schlechten und reizenden Geruchs, der durch den Verbraucher wahrgenommen wird, unangenehme Empfindungen hervorrufen. Da Haarsprays jedoch ausgezeichnet geeignet sind, das Haar zu festigen und die Frisur zu erhalten, werden sie vom Verbraucher verbreitet benutzt. Zur Zeit werden zur Geruchsminderung überdeckende Duftstoffe usw. eingesetzt, um den unangenehmen Geruch zu unterdrücken, jedoch ist deren Wirkung bisher unzureichend. In den letzten Jahren wurden auch unparfümierte Haarsprays auf den Markt gebracht, jedoch konnte der Eigengeruch der Rohstoffe und der niederen Alkohole dadurch nicht wirksam verringert werden.

In der JP-A 61-161214 wird ein Haarspray beschrieben, das ein bestimmtes organisches Siliconkunstharz, ein flüchtiges Siliconöl und ein Treibgas enthält; die Aufgabe dieses Haarsprays ist jedoch, den festen Halt der Frisur, einen ausgezeichneten Glanz sowie glattes Haar zu erreichen; es gibt keinerlei Hinweis, dadurch eine Unterdrückung des Eigengeruchs der Rohstoffe, insbesondere der niederen Alkohole, erreichen zu können.

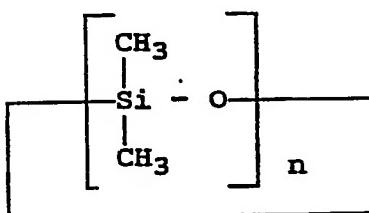
Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Haarpflegemittel zu schaffen, das eine zufriedenstellende Festigung des Haares gestattet, ohne einen den Verbraucher irritierenden oder unangenehmen Geruch bei der Anwendung hervorzurufen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß durch die kombinierte Verwendung einer besonderen flüchtigen Substanz, eines speziellen filmbildenden Harzes für die Haarfestigung und eines verflüssigten Gases oder Treibmittels eine Zusammensetzung geschaffen wird, die nicht nur keinen störenden Eigengeruch bei der Anwendung aufweist, sondern auch die Trocknungszeit nach dem Versprühen, die bei Haarsprays eine wichtige Rolle spielt, wesentlich verkürzt, wodurch die Festigung der Frisur sofort eintritt und lange anhält, und die Griffigkeit des behandelten Haares erhöht.

Im einzelnen betrifft die vorliegende Erfindung ein Haarpflegemittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es (A) mindestens ein oder mehrere flüchtige Siliconöle der allgemeinen Formel (I)



wobei m eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet, und/oder der allgemeinen Formel (II)



55 wobei n eine Zahl von 3 bis 7 bedeutet, und/oder einen flüchtigen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt von 0 bis 40°C,
(B) mindestens eine wasserlösliche hochmolekulare Verbindung, und
(C) mindestens ein Treibgas enthält.

Der erfindungsgemäße Bestandteil (A), ein flüchtiges Siliconöl, das durch die obengenannte allgemeine Formel (I) dargestellt wird, ist vorzugsweise Hexamethyldisiloxan ($m = 0$) oder Octamethyltrisiloxan ($m = 1$); das flüchtige Siliconöl, dargestellt durch die obengenannte allgemeine Formel (II), ist vorzugsweise Hexamethylcyclotrisiloxan ($n = 3$) oder Octamethylcyclotetrasiloxan ($n = 4$).

Der weitere mögliche Bestandteil der Komponente (A), der flüchtige Kohlenwasserstoff, ist ein Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt von 0 bis 40°C (vorzugsweise 5 bis 40°C), und/oder ein linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoff mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen; Beispiele dazu sind Neopantan (Siedepunkt 9,5°C), Isopantan (Siedepunkt 27,9°C) und n-Pantan (Siedepunkt 36,1°C).

Als Bestandteil (A) der vorliegenden Erfindung wird mindestens eine der aufgezählten möglichen Verbindungen eingesetzt; es können aber auch mehrere der erwähnten flüchtigen Siliconöle und/oder flüchtigen Kohlen-

wasserstoffe verwendet werden.

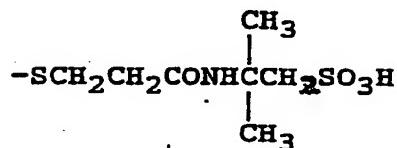
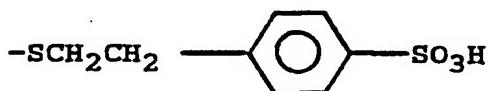
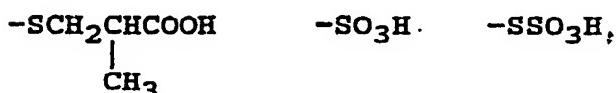
Die Menge des oben erwähnten Bestandteils (A) in dem Haarpflegemittel beträgt vorzugsweise 0,01 bzw. 0,1, vor allem 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5, vor allem 10 bis 40 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.

Als wasserlösliche hochmolekulare Verbindung, die erfahrungsgemäß Bestandteil (B) darstellt, kann ein natürliches oder synthetisches Polymeres eingesetzt werden.

Beispiele für natürliche wasserlösliche hochmolekulare Verbindungen sind hochmolekulare Pflanzenverbindungen wie Gummi arabicum, Tragantgummi, Galactan, Guar Gum, Johannisbrotgummi, Karayagummi, Karragheen, Pektin, Agar-Agar, Quittensamen (Quitte), Glycyrrhetinsäure; Xanthan Gum, Dextran, Bernsteinglucan, Pullulan; sowie hochmolekulare Eiweißhydrolysate wie Keratinhydrolysate.

Die erwähnten Keratinhydrolysate werden durch deren Aufspaltung entweder durch Oxidation oder Reduktion und folgende Modifikation der Thiolgruppe gewonnen. Keratinausgangsprodukte sind beispielsweise Pelz, Haar, Federn, Nägel, Hornstoffe, Hufe, Schuppen und ähnliches, allerdings werden Wolle, Haar und Federn besonders bevorzugt. Die Derivate in der Thiolgruppe schließen jene ein, die durch die untenstehenden Formeln 3 und 4 dargestellt werden, insbesondere werden diejenigen der Formel 4 bevorzugt.

Formel 3:



Formel 4:



Die oben erwähnte chemische Modifikation der Thiolgruppe erfolgt durch bekannte Verfahren, wie sie beispielsweise in "Textile Progress" (N.H. Leon, Band 7, Seite 1, 1975), in "Organic Sulfur Compounds" (Shigeru Daikyo, Kagaku Dojin Publication, 1968), oder in "Polymer Experimentology Course" (Masami Oku, Band 12, veröffentlicht von Kyoritsu Shuppan, 1957) beschrieben werden.

Beispiele für wasserlösliche hochmolekulare Verbindungen sind auch hochmolekulare Stärkeprodukte wie Carboxymethylstärke und Methylhydroxypropylstärke; hochmolekulare Celluloseverbindungen wie Methylcellulose, Nitrocellulose, Ethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Natriumcellulosesulfat, Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulosenatrium (CMC), kristalline Cellulose und Cellulosepul-

ver; ebenso hochmolekulare Alginatverbindungen wie Natriumalginat und Propylenglycolalginat.

Synthetische wasserlösliche hochmolekulare Verbindungen sind auch die folgenden:

(1) Hochmolekulare Polyvinylpyrrolidon-Verbindungen

Diese enthalten beispielsweise Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon-Copolymere mit Vinylacetat, einem Alkylaminoalkyl-(meth)acrylat, etc. wie im Handel erhältliche Produkte, einschließlich Luviskol K (ein BASF-Produkt), PVP K (ein GAF-Produkt) usw.; Luviskol VA (ein BASF-Produkt), PVP/VA (ein GAF-Produkt) usw. als Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymerisate; Luviskol VAP (ein BASF-Produkt) usw. als Copolymerisat von Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat; Copolymer 845 (ein GAF-Produkt) als Copolymerisat aus Vinylpyrrolidon und einem Alkylaminoalkylacrylat; Copolymer VC-713 (ein GAF-Produkt) als ternäres Copolymerisat aus Vinylpyrrolidon, einem Alkylaminoalkylacrylat und Vinylcaprolactam; sowie Vem (ein Produkt von Ban-Stalfort) als Copolymerisat aus Vinylpyrrolidon und Acrylsäure/Methacrylsäure.

(2) Hochmolekulare Verbindungen aus Vinylether

Diese umfassen beispielsweise niedere Alkyhalbester von Copolymerisaten aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid; im Handel erhältliche Produkte sind Gantrez ES-225, ES-335, ES-425 und SP-215 (GAF-Produkte).

(3) Saure hochmolekulare Polyvinylacetat-Verbindungen

Diese enthalten beispielsweise Copolymerisate aus Vinylacetat und Crotonsäure; im Handel erhältliche Produkte sind Resin 28-1310 (ein National Starch-Produkt) und Rubiset CA (ein BASF-Produkt) als Copolymerisate aus Vinylacetat und Crotonsäure; Resin 28-2930 (ein National Starch-Produkt) als ternäres Copolymerisat aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylneodecanat; Rubiset CAP (ein BASF-Produkt) als ternäres Copolymerisat aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylpropionat; sowie Dewlex als Copolymerisat aus Vinylacetat und N-Vinyl-5-methyl-2-oxazolin.

(4) Saure hochmolekulare Acrylverbindungen

Diese umfassen beispielsweise Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einem Alkylacrylat und/oder Alkylmethacrylat, und Copolymerisate aus Acrylsäure, einem Alkylacrylat und einem N-Alkylacrylamid; im Handel erhältliche Produkte sind Plasize L-53P (ein Produkt von Gao Kagaku Co.) und Ultrahold 8 (ein BASF-Produkt).

(5) Amphotere hochmolekulare Acrylverbindungen

Diese schließen beispielsweise Substanzen ein, die durch Copolymerisation eines Dialkylaminoethylmethacrylates, Dialkylaminoethylacrylates oder Diacetonacrylamids usw. mit Acrylsäure, Methacrylsäure, einem Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat usw. erhalten und danach mit halogenierter Essigsäure amphotisch eingestellt wurden; im Handel erhältliche Produkte sind Yukaphomer AM75/R205 und AM75S/SM (Produkte von Mitsubishi Yuka Inc.). Außerdem sind ternäre Copolymerisate von Hydroxypropylacrylat, Butylaminoethylmethacrylat und Octylamidoacrylat usw., im Handel erhältlich z. B. unter der Handelsbezeichnung Amphomer 28-4910 und LV-71 (Produkte von National Starch), geeignet.

(6) Basische hochmolekulare Acrylverbindungen

Diese umfassen beispielsweise Copolymerisate aus Alkylacrylamiden, Acrylaten, Alkylaminoalkylacrylamiden und Polyethylenglycolmethacrylat (z. B. die wasserlösliche polymere Verbindung, die in der JP-A 2-180911 beschrieben ist).

Bei den obengenannten wasserlöslichen hochmolekularen Verbindungen ist es vom Standpunkt der Verbesserung der Haarwaschleistung und des Griffes vorzuziehen, diejenigen teilweise oder vollständig zu neutralisieren, die eine Säuregruppe enthalten. Die zur Neutralisierung zu verwendenden Alkalien sind nicht spezifisch beschränkt; die Säuregruppe in der hochmolekularen Verbindung kann ein Alkalimetallsalz von Natrium, Kalium, usw., ein Ammoniumsalz oder ein organisches basisches Salz von Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, Aminomercaptopropandiol, Triisopropanolamin, Glycin, Histidin, Alginin, usw. enthalten. Von diesen sind die Salze des 2-Amino-2-methylpropanols und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiols besonders vorzuziehen.

Außerdem ist ebenso vorzuziehen, die basischen Gruppen derjenigen hochmolekularen Verbindungen, die basisch sind, teilweise oder vollständig zu neutralisieren. Die zur Neutralisation zu verwendende Säure ist nicht sonderlich eingeschränkt, es werden jedoch beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure usw. unter den anorganischen Säuren sowie Essigsäure, Milchsäure, Glycolsäure, Dimethylolpropionsäure, Weinsäure, Citronensäure, Maleinsäure, Apfelsäure, usw. unter den organischen Säuren bevorzugt.

Der Anteil des oben definierten Bestandteils (B) im erfundungsgemäßen Haarpflegemittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1, vor allem 5 bis 10 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.

Als Treibgas, das in der erfundungsgemäßen Zusammensetzung als Bestandteil (C) bezeichnet wird, sind Kohlenwasserstoffe wie verflüssigte Alkane, usw. zu nennen, hauptsächlich Propan, n-Butan, Isobutan, usw.;

verflüssigte Gase sind Ether wie Dimethylether, Methylethylether, Diethylether, usw.; und komprimierte Gase, beispielsweise CO₂, N₂, N₂O, usw. Diese Treibgase können allein oder in Verbindung miteinander verwendet werden; deren Anteil in der erfundungsgemäßen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% bei verflüssigten Treibmitteln, und vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 5 Gew.-% im Falle eines komprimierten Gases.

In der erfundungsgemäßen haarkosmetischen Zusammensetzung kann auch ein Lösungsmittel verwendet werden, um die Kompatibilität der obengenannten Bestandteile (A) bis (C) zu verbessern; hierfür geeignete Lösungsmittel sind insbesondere lineare oder verzweigte Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (vorzugsweise Ethanol) und/oder Wasser. Der Anteil des genannten Lösungsmittels im erfundungsgemäßen Haarpflegemittel beträgt vorzugsweise 1 bis 55 Gew.-%, insbesondere 3 bis 50 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.

Je nach Verwendungszweck und so lange die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird, können auch alle anderen üblicherweise in haarkosmetischen Produkten verwendeten Bestandteile der erfundungsgemäßen Zusammensetzung zugesetzt werden. Solche sind beispielsweise Aromastoffe, Tenside (anionische, nichtionische, kationische), Schaumbildner, Stabilisierungsmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Färbemittel, Verdickungsmittel, Emulgatoren, höhere Alkohole, Wachse, Stoffe zur Regulierung von Schuppenbildung, Bakterizide, Reduktionsmittel, UV-Absorber, Pflanzenextrakte, Farbstoffe, Suspendiermittel, flüssiges Paraffin, Squalan, Lanolinderivate, Öle in Form von Esterölen, weitere Siliconöle, Polyalkylenglycole, Polyether und deren Oligocarboxylatverbindungen, Perlglanzmittel sowie Terpenkohlenwasserstoffe.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen illustriert.

Beispiel 1

Es werden erfundungsgemäße haarkosmetische Zusammensetzungen Nr. 1 bis 6 gemäß der nachstehenden Tabelle 1 hergestellt und dabei folgendes Verfahren verwendet.

Danach werden die Zusammensetzungen Nr. 1—3 im Vergleich zu einem im Handel erhältlichen Spray (A) nach Geruch, Festigungskraft und Trocknungszeit nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren beurteilt.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Herstellungsverfahren

Zunächst werden die Bestandteile, Treibgas ausgenommen, miteinander vermischt oder ineinander aufgelöst, um eine Stammlösung zuzubereiten, die in einen Druckbehälter gegeben wird, in den das Treibgas eingefüllt wird, wodurch sich die fertige haarkosmetische Zusammensetzung ergibt.

Verfahren zur Geruchsbeurteilung

Die Intensität des Geruchs zum Zeitpunkt des Versprühens, der unangenehme Geruch zum Zeitpunkt des Versprühens, und die Intensität des verbleibenden Duftes nach dem Versprühen werden auf der Grundlage der folgenden Benotung beurteilt:

- Ⓐ = sehr schwach
- = schwach
- ~ Δ = normal
- Δ = mäßig
- ✗ = stark

Verfahren zur Beurteilung der Festigungskraft (Grad der Festigung)

Eine Haarsträhne von 18 cm Länge und 1,5 g Gewicht wird mit Wasser befeuchtet, dann um einen Stab von 2 cm Durchmesser gewickelt und zum Trocknen an der Luft belassen. Nach der Trocknung wird der Stab aus dem gelockten Haar entfernt und das Haarpflegemittel aus einem Abstand von 15 cm aufgesprüht. Nach dem Trocknen wird das Haar 30 Minuten in einem thermohygrostatischen Gerät (bei 20°C und 98% Raumfeuchte) aufgehängt, wobei die Verlängerung der Locken beobachtet wird, um den Grad der Festigung (in %) zu bestimmen. Der Grad der Festigung beträgt in dem Falle 35%, in dem kein Haarpflegepräparat auf das Haar aufgesprüht wird (unbehandelt).

Verfahren zur Beurteilung der Trocknungszeit

Haar, das auf einer Nachbildung des menschlichen Kopfes (Perücke) aufgesetzt ist, wird eingelegt und aus einer Entfernung von 15 cm mit Haarpflegemittel besprüht; sofort anschließend wird eine organoleptische Untersuchung des Ausmaßes der Trocknung in festgelegten Zeitabständen durchgeführt.

Maßstab für die Beurteilung der Trocknungszeit

- Ⓐ = schnell
- = ziemlich schnell
- ~ Δ = normal
- Δ = ziemlich langsam

x = langsam

Tabelle 1

Zusammensetzung		Erfindungsgemäße Produkte					
		1	2	3	4	5	6
Flüchtiges Silicon oder flüchtiger Kohlenwasserstoff	Dimeres *1 Trimeres *2 Cycl.Silicon*3 n-Pentan	20 - - -	- 30 - -	- 25 - -	- - - 30	- - - 20	- - - 22
Wasserlösliche hochmolekulare Verbindung	Amphomer LV-71*4 Yukaphomer AM75*5 SP-215*6 Polymer M*7	- - - 8	- 10 - -	- - 8 - 5	- - - - -	5 - - - 3	- - - - -
Lösungsmittel	Ethanol Wasser	16 -	4 -	11 - -	34 - -	34 - -	32 22
Öl **		1	1	1	1	1	1
Treibgas	LPC DME	55 -	- 55	15 40	- 30	40 -	- 30
Gesamt (Gewichtsprozent)		10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0

In der obigen Tabelle bedeuten *1 bis *8:

*1 Hexamethydisiloxan

*2 Octamethyltrisiloxan

*3 Octamethylcyclotetrasiloxan

*4 amphotere polymere Acrylverbindung, dargestellt durch die untenstehende Formel (ein National Starch-Produkt)

*5 amphotere polymere Acrylverbindung, dargestellt durch die untenstehende Formel (ein Mitsubishi Yuka-

Produkt)

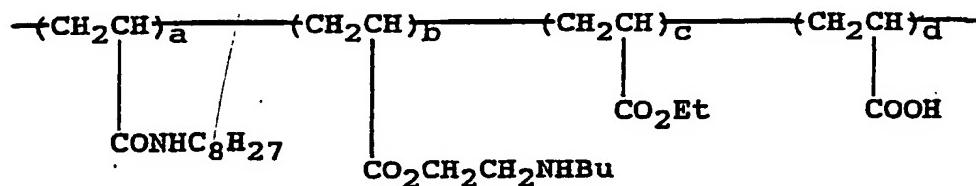
*6 Vinylacetat/Etherpolymerisat, dargestellt durch die untenstehende Formel (ein GAF-Produkt)

*7 wasserlösliche hochmolekulare Verbindung, wie in der JP-A 2-180911 beschrieben

*8 α -Monoisostearylglycerylether

5

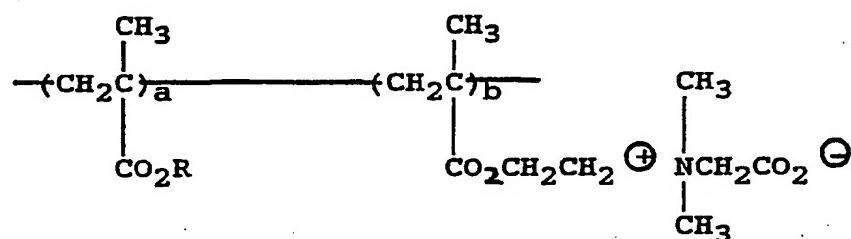
Formel 5:



10

15

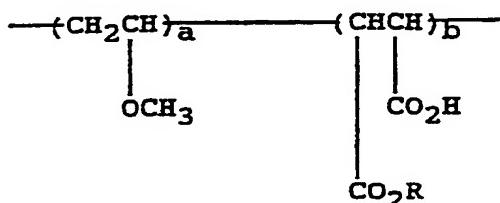
Formel 6:



20

25

Formel 7:



30

35

40

45

50

55

60

65

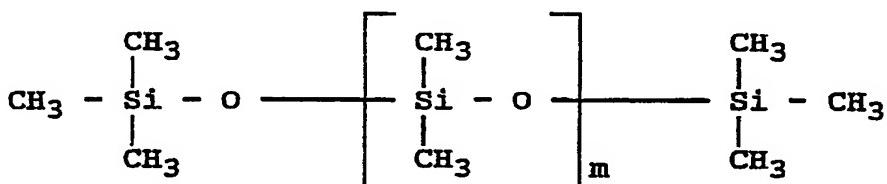
Tabelle 2

		Erfindungsgemäße Musterbeispiele			Im Handel erhältliches Spray A
		1	2	3	
Geruch	Geruch während des Versprühens	<input type="circle"/>	<input type="circle"/>	<input type="circle"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
	Unangenehmer Geruch während d. Sprühens	<input type="circle"/>	<input type="circle"/>	<input type="circle"/>	<input type="triangle"/>
	Ausmaß des verbleibenden Duftes nach dem Sprühen	<input type="circle"/>	<input type="circle"/>	<input type="circle"/>	<input type="triangle"/>
Festigungskraft (Grad der Haltbarkeit in %):		90	82	85	62
Trocknungszeit:		<input type="circle"/>	<input type="circle"/>	<input type="circle"/>	<input type="circle"/> ~ <input type="triangle"/>

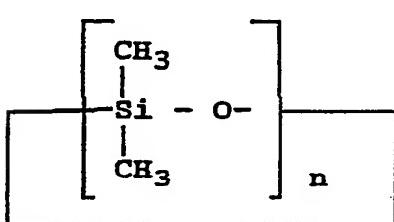
Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 2 ersichtlich, zeigen alle erfindungsgemäßen Muster keinen charakteristischen unangenehmen und schlechten Geruch während der Anwendung, ebenso sind die Festigungseigenschaften und Trocknungszeiten dem Bezugsprodukt überlegen.

Patentansprüche

- 40 1. Haarpflegemittel, enthaltend
(A) mindestens ein oder mehrere flüchtige Silicone gemäß der allgemeinen Formel I



50 wobei m eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet, und/oder gemäß der allgemeinen Formel (II)



wobei n eine Zahl von 3 bis 7 bedeutet, und/oder einen flüchtigen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt von 0 bis 40°C.)

- 65 (B) mindestens eine wasserlösliche hochmolekulare Verbindung, und
(C) mindestens ein Treibgas.

2. Haarpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es, jeweils berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, 0,1 bis 50 Gew.-% des Bestandteils (A), und 0,1 bis 10 Gew.-% des Bestandteils (B) enthält.